

⑯

Int. Cl. 2:

⑯ BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

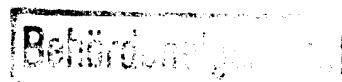
**C 04 B 39/00**

C 04 B 35/52

B 32 B 9/00

F 02 K 9/00

B 64 C 25/42



⑩

**Offenlegungsschrift****27 22 575**

⑪

Aktenzeichen:

P 27 22 575.8

⑫

Anmeldetag:

18. 5. 77

⑬

Offenlegungstag:

22. 12. 77

⑭

Unionspriorität:

⑮ ⑯ ⑰

18. 5. 76	Großbritannien	20534-76
18. 5. 76	Großbritannien	20535-76
24. 6. 76	Großbritannien	26405-76
24. 6. 76	Großbritannien	26406-76

⑯

Bezeichnung:

Kohle-Kohle-Verbundstoff

⑰

Anmelder:

Morganite Modmor Ltd., London

⑱

Vertreter:

Bardehle, H., Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 8000 München

⑲

Erfinder:

Ludlow, Richard Marin Phillips; Lovell, Donald Robert; London;  
 Blakelock, Harold Dennis, South Ruislip, Middlesex;  
 Murden, Geoffrey Paul, Reigate, Surrey (Großbritannien)

Patentansprüche

- ✓ -
1. Kohle-Kohle-Verbundstoff, erhältlich durch Kohleeinlagerung in einen Faserkörper, der durch wiederholtes Übereinanderlegen von Längen einer im wesentlichen parallel ausgerichteten mehrfaserigen Anordnung von Kohlefasern oder Kohlefaservorläufern aufgebaut ist.
2. Verbundstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Anordnung aus oxydierter Polyacrylnitrilfaser oder einem anderen Vorläufer besteht und daß der Körper während oder nach dem Auflegen bei erhöhter Temperatur gepreßt wurde, um ihn zu verdichten und ihm durch die eindringenden Fasern Zusammenhalt zu geben und die durch die Verdichtung erzeugte Form zu erhalten.
3. Verbundstoff nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Körper ein karbonisierbares Bindemittel oder zusätzliche Kohle in Faser- oder Teilchenform enthält, die beim Aufbau des Körpers eingearbeitet wurde.
4. Verbundstoff nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Übereinanderlegen in mehreren ebenen Schichten erfolgt und die zusätzliche Faser in Zwischenräumen zwischen die Schichten in Form einer kontinuierlichen Spirale gelegt wird.
5. Verbundstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Anordnung ein Kammzug oder Roving ist, das kontinuierlich durch Falten gelegt wird.
6. Verbundstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Anordnung ein Wickel ist, der in Schichten gelegt wird, von denen jede die Breite des Verbundstoffs besitzt.

709851/0741

ORIGINAL INSPECTED

7. Verbundstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Körper radial aufgebaut ist, indem man die Längen entweder einzeln oder kontinuierlich durch spiralisches Wickeln um einen Mittelpunkt legt.
8. Verbundstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Anordnung ein Kabel aus vielen Filamenten ist, wobei die Schichten aus geschnittenen parallelen Längen des Kabels aufgebaut werden und jede Länge in einer gegebenen Schicht sich über den Körper angrenzend an benachbarte Längen in der Schicht erstreckt.
9. Verbundstoff nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Körper nach einem Verfahren aufgebaut wurde, bei dem aufeinanderfolgende Kabellängen von einem Vorrat über eine aufnehmende Platte gezogen werden, während oder nach dem Auflegen abgeschnitten werden, wobei das Legen der Taulängen über die Platte zwischen einer Länge und der nächsten durch die Breite, die von einem einzelnen gelegten Kabel eingenommen wird, eingeteilt wird, und die relative Ausrichtung von aufeinanderfolgenden Schichten durch relative Drehveränderung der Schichtrichtung und den zunehmenden Kabelkörper, wie benötigt, bestimmt wird.
10. Kohle-Kohle-Verbundstoff aus einem Stapel von Lagen von Gewebe aus oxydiertem Polyacrylnitril oder einem anderen Kohlefaser-Vorläufer, das zu einem zusammenhängenden Körper geformt, karbonisiert und anschließend mit Kohle durchsetzt wird, bei dem die Lagen vor dem Auflegen auf einer oder beiden Seiten einen Flor besaßen, um die Räume zwischen den Lagen und in der Gewebestruktur zu füllen.
11. Verbundstoff nach Anspruch 10, hergestellt durch Pressen des Stapels nach dem Auflegen bei erhöhter Temperatur, um die

709851/0741

Fasern des Flors eng in die Räume in der Gewebestruktur des Gewebes zu bringen, den Körper zu verdichten und ihm durch die eindringenden und sich festsetzenden Fasern Zusammenhalt zu geben und die durch die Verdichtung gebene Form zu erhalten.

12. Verbundstoff nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewebe eine Atlasbindung aufweist.
13. Verbundstoff nach einem der Ansprüche 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß vor Auflegen des Gewebes der Flor durch Blasen ausgerichtet wurde.
14. Verbundstoff nach einem der Ansprüche 10 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewebe nur auf einer Seite geflort ist und daß man durch Nadeln oder Anwendung von feinen Luftstrahlen auf die ungeflorte Seite während des Auflegens bewirkte, daß der Flor durch die Struktur benachbarter Lagen hindurchdrang.
15. Verbundstoff nach einem der Ansprüche 10 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß der Körper ein karbonisierbares Bindemittel oder zusätzliche Kohle in Faser- oder Teilchenform enthält, die beim Aufbau des Körpers eingearbeitet wurde.
16. Verbundstoff nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß beim Auflegen zahlreiche ebene Schichten gebildet werden und daß die zusätzliche Faser in Zwischenräumen zwischen die Schichten in Form einer kontinuierlichen Spirale gelegt wird.
17. Verbundstoff nach einem der Ansprüche 10 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß der Körper radial aufgebaut ist, indem man getrennte Gewebestücke um einen Mittelpunkt legt oder eine kontinuierliche Länge spiralförmig aufwickelt.

Dipl.-Ing. Heinz Bardehle  
Patentanwalt  
8 München 22, Herrnstr. 15, Tel. 29 25 59  
Postanschrift München 26, Postfach 4

Mein Zeichen: P 2507

München, den

18. Mai 1977

Anmelder: Morganite Modmor Ltd.  
11 Battersea Church Road  
London SW11 3LZ  
England

Kohle-Kohle-Verbundstoff

Die Erfindung betrifft einen Kohle-Kohle-Verbundstoff. Sie betrifft insbesondere die Herstellung von Kohle-Kohle-Verbundstoffen für die Raumfahrt oder allgemeine Anwendungen, insbesondere wenn hohe mechanische Festigkeit und gute Wärmeleitfähigkeit zusammen mit geringer Dichte benötigt werden. Beispiele hierfür sind Raketenantriebsdüsen und Anwendungen bei zivilen und militärischen Überschallflugzeugen.

Verbundstoffe, bei denen Kohle- und Graphitfasern eine Kohlenmatrix verstärken, sind bekannt und eingeführt. Die Fasern können statistisch verteilt oder in geordneter Weise eingearbeitet werden, um die gewünschten mechanischen Eigenschaften, nämlich gewöhnlich hohe Biege-

709851/0741

festigkeit und Modul und hohe Schwerfestigkeit, zu erreichen und die Kohlenmatrix kann durch Dampfablagerung, durch Verwendung eines karbonisierbaren Materials, mit dem eine Faserstruktur im-prägniert wird, oder durch Kombination dieser beiden Verfahren hergestellt werden.

Ein besonderes Anwendungsgebiet für Kohle-Kohle-Verbundstoffe ist die Herstellung von Hochleistungsbremsscheiben für Flugzeuge. Es wurde vorgeschlagen, solche Scheiben aus einem Stapel von geschnittenen Lagen von gewebtem Kohlefaser-tuch herzustellen; es traten jedoch Schwierigkeiten durch Schichtablösung bei der Herstellung und schwachen Flächen in dem fertigen Verbundstoff auf, so daß die theoretisch erhältlichen Festigkeits- und Scherwerte nicht erreicht werden. Ferner ist sowohl die Umwandlung der Fasern in das Gewebe als auch das Schneiden der Scheiben aus dem Gewebe mit einem großen Materialabfall verbunden, wobei 50 % oder mehr verlorengeht.

Die Probleme der unzureichenden Festigkeit, die erst nach der Vollendung des Verfahrens zur Herstellung der Kohlenmatrix, die mehrere 100 Stunden dauern kann, sichtbar werden, wurden selbst dann festgestellt, wenn Schritte unternommen worden waren, um den Stapel der Lagen zu binden oder zu festigen, indem man z.B. voroxydiertes, aber nicht karbonisiertes Polyacrylnitril oder einen anderen Vorläufer verwendet und den Stapel bei erhöhter Temperatur vor oder während der Karbonisierung preßt.

Es wird angenommen, daß kleine Verformungen des Tuchs oder der Gewebestruktur darin Hohlräume in den fertigen Verbundstoff mit entsprechendem Festigkeitsverlust verursachen können. Ohne die Erfindung auf die Theorie begrenzen zu wollen, soll im Rahmen der Erfindung das mögliche Auftreten dieser Hohlräume verringert werden, indem man die Einheitlichkeit und Gleichförmigkeit der Porenstruktur in dem Material verbessert und die Größe der Lücken, die bei Bildung

der kontinuierlichen Kohlefaser gefüllt werden müssen, verringert.

Bei der Herstellung von Verbundstoffen ist die Hauptaufgabe der Faser, als Grundlage zu wirken, auf der beim Dampfniederschlag abgesetzter Kohlenstoff wachsen kann, wobei theoretisch die gewünschten mechanischen Eigenschaften durch den abgelagerten Kohlenstoff selbst erhältlich sind. Das Hauptproblem liegt daher darin, die Faser in einer solchen Weise darzubieten, daß Spalten und Hohlräume vermieden werden, die größer sind, als daß sie leicht vom abgelagerten Kohlenstoff überbrückt werden könnten. Zum Beispiel bildet sich bei der Dampfablagerung in Gewebe leicht Kohle innerhalb eines mehrfädigen Garns; jedoch scheinen die Spalten zwischen den Garnen manchmal zu weit, als daß die Kohle sie leicht überbrücken könnte, um eine völlig zusammenhängende Struktur zu ergeben.

Um diese Schwierigkeiten zu überwinden, wurde vorgeschlagen, der Struktur durch Nadeln, Vernähen oder Steppen einen besseren Zusammenhalt zu geben, jedoch wird durch diese Behelfsmaßnahmen die Schwierigkeit des Verfahrens erhöht. Die Anmelderin vertritt deshalb die Ansicht, daß ein verbesserter grundsätzlicher Zugang nötig ist, um von Anfang an die Anwesenheit von Spalten zu vermeiden und um ferner auch die empfindlichen Materialverluste, die bei der Verwendung von Gewebe auftreten, zu vermeiden.

Erfnungsgemäß wird deshalb bei der Herstellung eines Kohle-Kohle-Verbundstoffs ein Körper von Kohlefasern verwendet, der durch wiederholtes Übereinanderlegen von Längen einer im wesentlichen parallel ausgerichteten Vielfaseranordnung von Kohlefasern oder einem Vorläufer aufgebaut ist, wobei die Erfnung sich auf das Verfahren, die aufgelegten Körper und die fertigen Verbundstoffe erstreckt.

Gegenstand der Erfnung ist daher ein Kohle-Kohle-Verbundstoff,

der gekennzeichnet ist durch Eindringen oder Einziehen von Kohle in einen Faserkörper, der durch wiederholtes Übereinanderlegen von Längen einer im wesentlichen parallel ausgerichteten Mehrfaseranordnung aus Kohlefasern oder Kohlefaser-Vorläufern aufgebaut ist.

Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung liegt die Kohlefaser oder ihr Vorläufer in Form von zusammenhaltenden Anordnungen von Stapelfaser vor; Beispiele für eine solche Erscheinungsform der Fasern sind Kammgarnzug/<sup>(top)</sup> Roving oder Vorgespinst und Wickel (batt). Diese werden, wie weiter unten beschrieben, leicht aufgelegt und geben Enderzeugnisse, z.B. Bremsscheiben, von ausgezeichneten Eigenschaften. Das Auflegen kann in einer Fläche oder, wenn nötig, um einen Mittelpunkt herum erfolgen.

Die Anmelderin hat jedoch ferner festgestellt, daß dieses verschiedene Stapelfasermaterial zwar ausgezeichnete Ergebnisse zeitigt, jedoch eine unnötige Schwierigkeit bei behält, nämlich das Brechen des kontinuierlichen Filaments zur Bildung von Stapelbändern (Sliver) und ihre Umwandlung in Wickel oder in Kammzug und dann in den Roving. Es wurde nun festgestellt, daß ungeachtet der Schwierigkeiten, die beim Auflegen von kurzen Längen dieses Materials auftreten, ein Kabel mit parallelen Filamenten verwendet/ kann und vorteilhaft auch verwendet wird. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird daher ein Faserkörper verwendet, der aus Schichten von geschnittenen parallelen Längen von Kabel aufgebaut ist, wobei jede Länge in einer gegebenen Schicht sich über den Körper erstreckt und an benachbarte Längen in der Schicht angrenzt. Solche Schichten liegen übereinander, wobei die relative Orientierung durch die im fertigen Körper oder Verbundstoff benötigten mechanischen Eigenschaften bestimmt sind; diese liegen z.B. bei einer Bremsscheibe darin, gleichförmige

Festigkeit in allen Radialrichtungen zu geben.

Ein Körper dieser Art kann nach einem Verfahren aufgelegt werden, bei dem von einem Vorrat aufeinanderfolgende Kabellängen über eine aufnehmende Drucktafel oder Platte gezogen werden und abgeschnitten werden, nachdem oder während sie aufgelegt werden; das Legen der Kabellängen über die Platte oder Tafel zwischen einer Länge und der nächsten wird durch die Breite, die von einem einzelnen gelegten /<sup>Kabel</sup> eingenommen wird, eingeteilt, und die relative Orientierung von aufeinanderfolgenden Schichten wird durch relative Dreheinteilung der Schichtrichtung und des wachsenden Kabelkörpers wie benötigt, bestimmt.

Eine für diesen Zweck besonders geeignete Maschine wird im einzelnen in der britischen Patentanmeldung beschrieben, die mit einer provisorischen Beschreibung am 18. Mai 1977 von der Morganite Modmor Ltd. eingereicht wird, wobei Richard Martin Phillips Ludlow, Donald Robert Lovell, James Stephen Bailey und Sidney Parnell Morris als Erfinder genannt sind.

Beim vorgeschlagenen Verfahren wird unabhängig von der Darstellungsform der Faser leicht ein genügendes Durchmischen der Fasern erreicht, um gleichmäßige Festigkeit ohne Ebenen minderer Festigkeit zu erhalten. Dies kann beispielsweise durch Pressen des Körpers bei seinem Aufbau unterstützt werden. Man erhält einen erwünschten Anstieg der Fasermenge pro Volumeneinheit, ohne die Vorteile einer systematischen, vorbestimmten Ausrichtung der Fasern in dem Verbundstoff aufzugeben. So können Verbundstoffe mit ausgezeichneten mechanischen Eigenschaften erhalten werden.

Der am meisten geeignete Kohlefaser-Vorläufer ist Polyacrylnitril, es können jedoch auch andere, wie z.B. Rayon verwendet werden. Polyacryl wird zuerst nach an sich bekannten Verfahren, z.B. während 0,5 bis 5 Stunden bei 200 bis 300° C, oxydiert (d.h. der Einwirkung von molekularem Sauerstoff unterworfen) und ergibt ein Material, das als solches verwendet werden kann oder

alternativ dazu zuerst karbonisiert oder graphitiert wird. Ein solches oxydiertes Material, das vorteilhaft z.B. 1,5 den stark ist und eine spezifische Dichte von 1,30 bis 1,40 g/cm<sup>3</sup> besitzt, kann zur Bildung eines Faserkörpers aufgelegt, gegebenenfalls unter erhöhter Temperatur zu einer zusammenhängenden Form gepreßt, anschließend karbonisiert und, falls nötig, graphitiert werden, bevor die zusammenhängende Kohlefaser durch Einziehen hergestellt wird.

Durch das Pressen, bei dem die Restplastizität der oxydierten Faser genutzt wird, setzen sich die Fasern aneinander fest, was ausreicht, um den Körper für die nachfolgenden Schritte in zusammenhängender Form zu halten. Die Verdichtung erwächst aus der restlichen Thermoplastizität des oxydierten Polymerisats, die ermöglicht, daß die Fasern sich aneinander festsetzen und die durch die Verdichtung aufgezwungene Form beibehalten; sie erfolgt bei ausreichender Temperatur, um diese Thermoplastizität zu nutzen. Geeignete Temperaturen, die unter denjenigen liegen, bei denen flüchtige Bestandteile abgegeben werden, können leicht im Versuch ermittelt werden.

Wie jedoch schon festgestellt wurde, kann die Faser bereits in karbonisierter oder, falls gewünscht, graphitierter Form gelegt werden. Im folgenden wird die Herstellung und Verwendung der verschiedenen Formen von Stapelfasern diskutiert. Die Herstellung der Stapelfasern selbst aus einem kontinuierlichen Filament aus Polyacrylnitril oder einem anderen Vorläufer, wie z.B. Rayon, ist wohl bekannt. Besonders geeignete Stapelfaser wird nach dem Verfahren der Anmelderin, das in der GB-Patentanmeldung 35903/75 (entsprechend DT-OS 26 39 409) beschrieben ist, hergestellt. Der Inhalt dieser genannten Patentanmeldungen wird hiermit zum Gegenstand der vorliegenden Beschreibung gemacht.

So kann ein Obergarn (top) hergestellt werden, indem man ein Kabel aus Vorläufermaterial, z.B. Polyacrylnitrilfaser, nimmt, oxydiert, kräuselt, bis zum Brechen der Fasern zieht und dann die hergestellte

Stapelfaser über einem System von Rollen und anderen Aufbreitvorrichtungen, wie sie bei Textilmaschinen üblich sind, kämmt und zieht, um ein Obergarn von im wesentlichen ausgerichteter Faser zu erhalten. Bei dem Verfahren wird gezogen und wiederholt aufgelöst, bis ein Körper mit im wesentlichen ausgerichteter Faser von gleichmäßiger Dicke erhalten wird. Ein gleichmäßiger Körper von unterbrochen lose angeordneten, aber weitgehend parallelen Fasern kann so erhalten werden, dessen Breite und Dicke von den genauen Verfahrensbedingungen abhängt. So kann ein Obergarn (top) dann in ein Roving umgewandelt werden, wenn nötig. Rovings sind für den betrachteten Zweck der Erfindung besonders geeignet, da sie so wie sie gewöhnlich fertig zum Zwirnen zu Garn hergestellt sind, eine hoch ausgerichtete Struktur und ein im wesentlichen einheitliches Gewicht pro Längeneinheit besitzen und frei von Flusen und anderen Verunreinigungen sind. Ihre Struktur gestattet leicht das Auflegen durch Falten und beim fertigen Körper, insbesondere wenn er gepreßt ist, gibt die Stapelfaser gute Durchmischung der Fasern.

Die Art des Auflegens des Obergarns oder Rovings zur Bildung eines Faserkörpers hängt von der Orientierung der Fasern ab, die in dem jeweiligen Bestandteil benötigt wird, den der Verbundstoff bilden soll. Ein geeignetes Verfahren ist die Verwendung eines Zuführungskopfes, von dem das Obergarn abgelegt wird, und einem Tisch, auf dem der Obergarnkörper aufgebaut wird, wobei relative hin- und hergehende Bewegungen zwischen dem Tisch und dem Kopf stattfinden, so daß das Obergarn ständig quer rübergelegt wird und zunehmend zu der benötigten Dicke aufgebaut wird. Wenn der als Produkt erhaltene Verbundstoff radial einheitlich sein muß, wie z.B. in einer Bremsscheibe, können der Tisch und der Kopf relativ in Intervallen so gedreht werden, daß die Richtung der Faserschichten statistisch verteilt wird.

Gewöhnlich geht der Kopf hin und her und der Tisch wird gedreht, wie es nötig ist, und geeignete Faltmaschinen, die an die Zwecke

der Erfindung angepaßt werden können, sind als solche bekannt. Sie legen Material vertikal durch eine auf geeignete Weise hin- und hergehende Vorrichtung ab, die den Körper aus Obergarn einheitlich in aufsteigenden Schichten verteilt, wobei die Länge der hin- und hergehenden Züge so eingestellt wird, daß sie an die Abmessungen des herzustellenden Körpers angepaßt ist.

Es ist günstig, daß nach Legen jeder einzelnen oder einer bestimmten Anzahl von Schichten auf den Tisch und insbesondere bei oxydiertem Polyacrylnitril, bei erhöhter Temperatur mittels einer Platte oder einer Rolle, die auf eine geeignete Temperatur erhitzt ist und auf die Oberfläche des Körpers aufgebracht wird, gepreßt wird, wie oben erwähnt, damit die Fasern sich eineinander festsetzen und zunehmend einen kompakten Körper bilden. Falls nötig, kann ein Heizmedium, z.B. überhitzter Dampf, hindurchgeleitet werden.

Wenn die relativen Stellungen der Faltvorrichtung und des Kopfes und des Tisches geändert werden müssen, wird das Obergarn zeitweise festgehalten, um Verwirrung des bereits hergestellten Körpers zu vermeiden, und der Tisch einen geeigneten Winkel weitergestellt; der Winkel für das Weiterstellen und die Anzahl der in irgendeiner Ausrichtung aufgebrachten Schichten wird so bestimmt, daß das fertige Endprodukt die gewünschten radialen Eigenschaften besitzt. Eine geeignete Anzahl von Schichten beträgt in einer Bremsscheibe z.B. 70 bis 80, jedoch bestehen keine Einschränkungen auf diese Zahlen.

Beispiel 1:

In einem besonderen Beispiel wurden Längen von Obergarn (top) mit einem Gewicht von 23,5 g/m, hergestellt aus einem Mehrfilamentenkabel aus oxydiertem Polyacrylnitril von 1,5 den ausgebreitet und Seite an Seite über eine quadratische Platte von 12,7 cm Seitenlänge gelegt, indem man sie über eine Tragstange laufen ließ, die die Platte überquerte. Am Ende jeder

Überquerung wurde die Schicht aus Obergarn befestigt, indem man eine Platte darauf drückte und dann wurde die Platte mit der Preßplatte  $15^\circ$  im Uhrzeigersinn gedreht.

So wurde ein Körper aus 24 Schichten, die jeweils um  $15^\circ$  gegenüber der benachbarten Schicht versetzt waren, aufgebaut. Bei Fertigstellung wurde der Körper bei  $180^\circ\text{ C}$  unter  $5,6 \text{ kg/cm}^2$  (80 psi) Druck gepreßt und gab einen zusammenhängenden leicht zu handhabenden Körper von 2,54 cm Dicke, einem Volumenbruchteil von Kohlefaser von 0,36 und 144 g Gewicht.

Dieser Körper wurde karbonisiert und darin Dampf abgelagerte Kohle auf bekannte Weise eingelagert; er wies ausgezeichnete Eigenschaften auf. Das folgende Beispiel ist ein Alternativverfahren zum Auflegen, bei dem das Legen der Faser durch Leiten um eine Anordnung von Stiften anstatt unter Verwendung eines Faltkopfes erfolgt, was besonders für Obergarn geeignet ist.

Beispiel 2:

In einem Beispiel wird eine Länge Roving mit einem Gewicht von 1,69 g/m, hergestellt aus mehrfädigen Kabeln aus oxydiertem Polyacrylnitril mit 1,5 den pro Filament durch aufeinanderfolgendes Kräuseln, Brechen und andere bereits beschriebene Schritte, nebeneinander auf ein quadratisches Brett von 12,7 cm Kantenlänge gelegt, das es wiederholt in verschiedenen Richtungen mit Hilfe von Führungsstiften, die um die Kante des Bretts gesetzt sind, überspannt. Aufeinanderfolgende Schichten wurden wie folgt gelegt:

- a) eine Schicht aus parallelen Strängen,
- b) eine Schicht um  $60^\circ$  zur Schicht a) versetzt,
- c) eine Schicht um  $60^\circ$  zur Schicht a) versetzt, aber in entgegengesetzter Richtung zur Schicht b),
- d) eine weitere Schicht wie b),
- e) eine weitere Schicht wie c),
- f) eine weitere Schicht wie a).

Die 6 Schichten wurden dann bei  $180^\circ\text{ C}$  unter etwa  $5,6 \text{ kg/cm}^2$  (80 psi) 20 Minuten lang gepreßt und gaben einen zusammenhängenden,

709851/0741

kompakten Körper von 0,51 cm Dicke mit einem Faservolumen von 38 %. Der kompakte Körper war steif und leicht zu handhaben und sehr für die weiteren Schritte bei der Herstellung eines Kohle-Kohle-Verbundstoffs als Endprodukt geeignet.

Anstelle von Obergarn oder Roving können Längen, die von einem Wickel aus Stapelfasern hergestellt wurden, verwendet werden. Vorezugsweise hat der Wickel dieselbe Breite wie der fertige Verbundstoff, wodurch möglich man Schwachstellen dort, wo die Längen an- grenzen, ausschaltet. Während der Wickel in bestimmten Längen kommt und deshalb wie bei Gewebe Abfälle entstehen, ist die Struktur des Wickels jedoch sehr offen und lose und solche Abfälle können leicht ohne Faserverlust zurückgeführt werden.

Die Herstellung von Wickeln ist an sich in der Textiltechnologie, z.B. bei der Filzerzeugung, wo Wickel bis zu einer Breite von 1,83 m hergestellt werden, bekannt.

Ein für die Zwecke der Erfindung geeigneter Wickel kann z.B. hergestellt werden, indem man ein Kabel aus Polyacrylnitril-Vorläufer nimmt, oxydiert und kräuselt, bis zum Brechen der Fasern streckt und so Stapelfasern herstellt und dann die Stapelfasern nebeneinander auf eine Krämpebank legt und aufrauht, bis sie gleichförmig sind. Ein Wickel aus einem Körper von diskontinuierlich lose angeordneten, aber weitgehend parallelen Fasern kann so erhalten werden. Seine Breite und Dicke hängt von den Verarbeitungsbedingungen ab und er ist im wesentlichen bei der Betrachtung auf einem Sichtschirm einheitlich. Die Art des Auflegens der Wickellängen zur Bildung eines Faserkörpers hängt davon ab, welche Faserorientierung in dem speziellen Bestandteil benötigt wird, den der Verbundstoff bilden soll. Man kann wie zuvor einen Tisch verwenden, auf dem ein Wickelkörper bequem aufgebaut und gepreßt werden kann, falls nötig. Das Pressen kann z.B. mit einer Platte oder einer Rolle geschehen, die auf eine geeignete Temperatur erhitzt ist und auf die Oberfläche des Körpers aufgebracht wird, um die Fasern

sich ineinander festsetzen zu lassen und fortschreitend einen kompakten Körper zu bilden. Falls nötig, kann auch ein Heizmedium, z.B. überhitzter Dampf, durchgeleitet werden.

Das Pressen der aufgelegten Schichten gibt in Kombination mit dem Durchmischen der Fasern, wenn der Wickel gelegt wird, eine Struktur, die leicht ohne Ablösung der Schichten in nachfolgenden Verarbeitungsstufen gehandhabt werden kann.

Oben wurde das Auflegen von Obergarn, Roving oder Wickel in planaren Anordnungen beschrieben. Das wiederholte Übereinanderlegen, das oben in dem breiten Sinne gemäß der Erfindung angeführt wird, kann jedoch auch durch Legen oder Wickeln um einen Mittelpunkt erfolgen, so daß der Faserkörper radial aufgebaut ist.

Auf diese Weise können Obergarn und Roving verwendet werden, und sogar Wickel, wenn ein besonders breiter Endkörper benötigt wird. Ferner können kontinuierliche Filamentkabel von jeder gewünschten Filamentzahl, wie z.B. 10.000 oder 20.000, verwendet werden. Das Aufwickeln kann durch Auflegen von konzentrischen Ringen oder durch kontinuierliches Wickeln erfolgen, wenn die übereinandergelegten Längen aufeinanderfolgende Anteile einer kontinuierlichen Länge der besonderen Faser-Zustandsform sind.

Beim Wickelverfahren mit Stapelfasern, vorzugsweise insbesondere Roving für die früher genannten Gründe, und beim Wickeln von Kabel kann die Abmessung, insbesondere die Breite des Strangs von Obergarn, Roving oder Kabel direkt der Dicke des gewünschten Körpers entsprechen oder es können zwei oder mehr Stränge seitlich nebeneinander gelegt werden, falls gewünscht.

Beim Verfahren wird ein ausreichendes Durchmischen der Fasern leicht erreicht, um beim Endprodukt einheitliche Festigkeit ohne Flächen geringerer Festigkeit zu erzielen; jedoch hat anfangs eine Scheibe oder ein anderer Körper aus Roving oder Obergarn zwischen benachbarten Strängen geringeren Zusammenhalt als innerhalb

der Stränge und kann daher als ein kompakter Körper der ersten Stufe bezeichnet werden. Aus Bequemlichkeit wird ein Körper aus aufgewickeltem <sup>Kabel</sup> ebenso bezeichnet, obwohl er noch geringeren Zusammenhalt hat.

Um ein Gebilde mit vollständigem Zusammenhalt, d.h. einen kompakten Körper der zweiten Stufe, zu erhalten, der zur Handhabung im Verlauf der Herstellung und insbesondere zur Bildung der Kohlenmatrix geeignet ist, sind weitere Schritte erwünscht, wenn der kompakte Körper der ersten Stufe nicht in einer Einspannvorrichtung gehalten werden soll.

Der kompakte Körper der ersten Stufe kann, wenn er aus oxydiertem Polyacrylnitril besteht, dementsprechend z.B. gepreßt werden, wie bereits diskutiert. Wenn z.B. eine Scheibe auf einer Spule mit umgezogenem Rand hergestellt wird, können die Ränder zusammengepreßt werden, wobei die Hitze durch Leitfähigkeit oder z.B. durch Hindurchleiten von überhitztem Dampf zugeführt werden kann.

Andererseits kann das Gebilde mit Zusammenhalt hergestellt und die Festigkeit in radialer Richtung verbessert werden, indem man Kohlefaser oder oxydierte Vorläuferfaser zwischen benachbarte Stränge hindurchführt, vorzugsweise unter vorherigem Zusammenpressen des Körpers. So kann z.B. bei einer Scheibe mit einem Mittelloch die Faser von dem äußeren Umfang oder dem inneren Umfang oder beiden zugeführt werden, um eine radiale Faserstruktur parallel zu den flachen Oberflächen der Scheibe herzustellen, wobei das ganze leicht und genau durch geeignete Schaltvorrangungen erreicht werden kann.

Die Faser kann positiv durch Heften mit kontinuierlicher Faser oder Stapelfaser eingesetzt werden oder alternativ dazu kann das Gebilde auch ohne eingeführte Faser genadelt werden, wobei im Nadelverfahren die Fasern benachbarter Stränge durch darauffolgende Stränge gezogen werden und in dieser Stellung gelassen werden.

Bei einem Körper aus gewickeltem Obergarn oder Roving kann die zusätzliche Faser entweder ein kontinuierliches oder intermittierendes Aufwickeln von Kabel aus kontinuierlichen Filamenten sein.

Wenn die Karbonisierung sich an das Auflegen eines gewickelten Gebildes, insbesondere wenn Fasern aus kontinuierlichen Filamenten vorliegen, anschließt, verursacht die Kontraktion der Fasern eine Verfestigung der Struktur zusätzlich zu einer vorher durch Pressen gegebenenfalls erreichten Verfestigung. Wenn z.B. eine Bremsscheibe auf einem Mitteldorn hergestellt wird, erzeugt das Zusammenziehen der Fasern eine radiale Verfestigung des Gebildes, wenn die Fasern umfänglich schrumpfen. Ferner werden die Fasern bis zu einem gewissen Grad während der Karbonisierung unter Spannung gehalten, wodurch ihre Endfestigkeit verbessert wird.

Beispiel 3 :

Ein Beispiel für ein Teil, das unter Anwendung des vorliegenden Blickpunktes der Erfindung hergestellt ist, ist eine Bremsscheibe von 50,8 cm (22 inch) äußerem Durchmesser, 14,2 cm (6 inch) innerem Durchmesser und 2,3 cm (0,9 inch) Dicke. Sie wird aus mehreren Rovings hergestellt, die zu einem Rohling einer solchen Größe aufgewickelt sind, daß das notwendige Abschäumen zwischen den Einsicker- oder Einziehstufen und das Nacharbeiten zur Endgröße möglich sind. Die Faser, aus der der Roving stammt, ist aus Stapelfaser hergestellt, die nicht mehr als 10 % der Fasern unter 3 cm Länge und den größten Teil um etwa 10 cm Länge aufweist und selbst aus einer oxydierten Polyacrylnitrilfaser von 1,5 den und der spezifischen Dichte 1,30 bis 1,40 g/cm<sup>3</sup> hergestellt ist.

Im folgenden wird die Beschreibung der Verwendung von geschnittenen Kabellängen gegeben, um Einzelheiten dieses besonders vorteilhaften Gesichtspunktes der Erfindung zu geben.

Vorzugsweise wird das Kabel bevor es aufgelegt wird, mit genügend Wasser oder anderer Flüssigkeit angefeuchtet, um die Fasern des Ka-

709851/0741

bels zusammenzuhalten. Es ist günstig, wenn die Flüssigkeit zum Kabel in einer vorbestimmten Menge pro Längeneinheit zugesessen wird, während es von dem Vorrat abgezogen wird, und dann in das Kabel eindringen kann. Vorzugsweise wird ferner das befeuchtete Kabel so geformt, daß es einen Querschnitt erhält, der ermöglicht, daß beim Legen aufeinanderfolgende Längen dicht gegeneinander liegen und so die Möglichkeit von Spalten zwischen den Kabeln beim fertigen Körper verringert wird. Es gibt verschiedene geeignete Formen. Die Anmelderin hat z. B. mit linsenförmigen Querschnitten gearbeitet, die teilweise beim Auflegen übereinandergelegt wurden. Trapezförmige Querschnitte sind bevorzugt, da sie ohne Spalten übereinander liegen können und beim Pressen eine Durchmischung der Fasern ermöglichen. Vorteilhaft "lehnen" sich die Trapeze in entgegengesetzte Richtungen in alternierenden Schichten, so daß keine resultierende Bewegung nach der einen oder anderen Seite auftritt, wenn der Körper gepreßt wird.

Die Flüssigkeit ist vorteilhaft Wasser, jedoch kann, falls gewünscht, eine flüchtigere Flüssigkeit verwendet werden oder alternativ dazu eine Lösung eines Klebstoffs, die den Körper aus Kabeln für die nachfolgenden Bearbeitungsschritte zusammenhalten und gegebenenfalls zur endgültigen Kohlenbindung des Verbundstoffs beitragen kann. Beispiele für solche Kleber sind Stärke, Polyvinylalkohol, Phenol-, Furan- oder andere karbonisierbare Harze oder verschiedene Pecharten. Die Anwendung des Harzes kann z. B. in einer 3 bis 10 %igen Zugabe, bezogen auf das Fasergewicht, erfolgen; andere Kleber können verwendet werden, die sich verflüchtigen, wenn die Kohlebildung beginnt.

Es folgen besondere Beispiele für solche Verfahren, wobei das erste Beispiel allgemeine Angaben enthält, die sich auch auf die anderen Beispiele beziehen.

Beispiel 4:

Es wurde ein Endlos-Filamentkabel aus oxydiertem Polyacrylnitril verwendet, das leicht durch Besprühen mit Wasser befeuchtet war.

709851/0741

Die Menge des aufgebrachten Wassers kann gemäß der Qualität des des trockenen Kabels eingestellt werden: wenn das trockene Kabel bereits einen gewissen Grad an Bindung zwischen den Filamenten, z.B. aufgrund einer geeigneten Abmessung, die es vom Auseinander-trennen bewahrt, besitzt, ist die benötigte Menge an zugesetztem Wasser so gering wie möglich und kann Null sein. Bei einem Kabel, das sich leicht zu Flocken auflöst, muß genügend Wasser zugegeben werden, um die Filamente zusammenzuhalten.

Die benetzte Faser, die leicht unter Spannung gehalten wurde und deren gesamt verwendete Länge gemessen wurde, wurde dann wiederholt über eine aufnehmende Platte gezogen, wobei aufeinanderfolgende Längen nach dem Ausziehen abgeschnitten wurden und das Legen der Längen regelmäßig über die Platte eingesetzt wurde, so daß aufeinanderfolgende Längen gegeneinander lagen. Es kann erreicht werden, daß aufeinanderfolgende Kabel Seite an Seite ohne einen Spalt, der breiter als einige Filamenten-Durchmesser ist, jedoch auch ohne Überlappen, angeordnet werden. Alternativ dazu kann eine vorsichtige Überlappung durch eine gewählte Menge erzeugt werden. Im vorliegenden Fall wurden die Kabel mit einer geringen Überlappung aufgelegt, so daß die linsenförmigen Formen ineinander paßten und eine Schicht von möglichst einheitlicher Dicke bildeten.

Wenn eine vollständige Schicht von Kabeln abgelegt war, wurde die Platte einen vorbestimmten Winkel gedreht. Das Legen begann dann erneut, wobei die seitliche Versetzung in der entgegengesetzten Richtung erfolgte.

Ein kreisförmiger Körper von etwa 22,2 cm (8 3/4") Außendurchmesser wurde hergestellt, bei dem aufeinanderfolgende Schichten relativ zur ersten abgelegten Schicht mit 90°, 35° und 0° ausgerichtet waren.

Beispiel 5:

Ein zweiter Körper wurde hergestellt, indem zusätzlich ein rechteckiges Loch von etwa  $6,54 \text{ cm}^2$  im Mittelpunkt

der Scheibe gebildet wurde. Die Fähigkeit, solche Löcher und Umrisse von sehr unterschiedlicher Form ohne beträchtlichen Faserabfall weder beim Auflegen noch bei der Endbearbeitung zu erzeugen, ist eine wesentliche Eigenart dieses Gesichtspunkts der Erfindung.

In den Beispielen 4 und 5 lag die Faser in einem 1,5 den Faserkabel von 20.000 Filamenten mit einer Faserdichte von  $1,35 \text{ g/cm}^3$  und einem Kabelgewicht von 3,49 g/m vor (den ist das Gewicht von 9.000 m eines einzelnen Filaments in Gramm). Im Beispiel 4 wurden 20 Schichten mit 7,3 m Kabel pro Schicht und 35 Längen in jeder Schicht gelegt, wobei das Endgewicht des Körpers etwa 500 g betrug. Die Enddicke betrug nach Komprimieren des gelegten Körpers um 20  $\pm$  2,54 cm und der Faservolumenanteil 0,37. Der Körper des Beispiels 3 war sehr ähnlich, jedoch war die Menge an verwendetem Kabel wegen des Fehlens des Loches etwas höher.

Beispiel 6:

Ein Körper wurde, wie in Beispiel 5 beschrieben, jedoch mit 13 Schichten, die 6,55 m Kabel pro Schicht enthielten, aufgebaut. Das Gewicht betrug 285,8 g und der Faservolumenanteil betrug bei 2,54 cm Dicke ohne Pressen nach dem Legen 0,217.

Beispiel 7:

Ein Körper wurde wie in Beispiel 5, jedoch mit 18 Schichten, die 6,63 m Kabel pro Schicht enthielten, aufgebaut. Die Richtungen zwischen den Schichten betrugen  $30^\circ$ ,  $60^\circ$ ,  $90^\circ$ ,  $120^\circ$  usw. Das Endgewicht des Körpers betrug 421 g; er wurde zusammengepreßt und ergab einen Faservolumenanteil von 0,31 bei 2,54 cm Dicke.

Alle obengenannten Körper waren sehr zum Karbonisieren der Faser und nachfolgender Kohledurchdringung nach bekannten Verfahren zur Herstellung von Rohlingen für Flugzeugbremsscheiben geeignet.

Bei allen Körpern, die, wie oben beschrieben, entweder aus Stapelfaser oder Kabel gelegt worden waren, bestanden die Stufen zwischen dem Legen des Körpers und gegebenenfalls Pressen einerseits und der Endbearbeitung des fertigen, Kohle eingezogenen Rohlings an-

dererseits im Karbonisieren und gegebenenfalls Graphitieren der Faser und nachfolgendem Einziehen der kontinuierlichen Kohlephase nach an sich bekannten Verfahren. Die Karbonisierung kann z.B. bei 1.000 bis 1.600° C und die Graphitierung bei 2.000 bis 3.000° C erfolgen. Der Dampfauftrag von Kohle oder die Imprägnierung mit karbonisierbarem Material oder einer Kombination dieser beiden Verfahren kann angewandt werden.

Wenn die aufgelegte Faser gepreßt wurde, ergab dies zusammen mit dem Durchmischen der Fasern beim Legen eine Struktur, die weder zu einer Ablösung bei der Handhabung in nachfolgenden Verfahrensstufen, noch zu einem Versagen im Betrieb führt. Wenn jedoch nötig, kann die aufgelegte Faser durch teilchenförmige Kohlen oder parallele oder statistisch verteilte Erscheinungsformen von Fasern einschließlich gehackter Faser ergänzt werden, die bei fortschreitendem Legen in den Körper eingearbeitet werden. Ihre Anwesenheit vermindert ferner durch Erhöhung der Anzahl der Brückenpunkte zwischen den Fasern die Möglichkeit von Hohlräumen, die nach der Kohleimprägnierung zurückbleiben. Die strukturellen Vorteile, die aus der systematischen Ausrichtung der Fasern in dem Körper gewonnen werden, bleiben jedoch erhalten.

Es ist ferner möglich, daß der gelegte Körper, falls für besondere Zwecke nötig, modifiziert werden kann, indem man entweder positiv kontinuierliche Faser oder Stapelgarn durch Heften einfügt, um sicherzustellen, daß benachbarte Schichten fester miteinander verbunden sind, oder indem man die verdichtete Struktur ohne irgendeine eingeführte Faser nadelt, wobei die Fasern benachbarter Schichten ineinander gezogen oder gepreßt werden. Solche Verfahren wurden bereits in Verbindung mit gewickelten Körpern beschrieben, wo das Heften oder Nadeln vorteilhaft radial erfolgt, jedoch ist das Prinzip das gleiche.

Es ist ferner möglich, beim Auflegen der Körper ein karboni-

sierbares Harzbindemittel oder einen anderen Klebstoff zuzusetzen, mit den insbesondere in Verbindung mit Körpern aus gelegten Taulängen beschriebenen Ergebnissen.

Falls gewünscht, können kontinuierliche Längen von Faser- oder Stapelgarn in einen Körper gelegt werden, der in einer Ebene aufgebaut wird. Z.B. kann eine Bremsscheibe in Intervallen in den Körper gelegte Spiralen aus kontinuierlicher Faser enthalten, um der Scheibe als ganzer nach der Fertigstellung eine Verstärkung der Ringfestigkeit zu geben und auch die Verdichtung des Gebildes während der Karbonisierung des bevorzugten Ausgangsmaterials zu unterstützen, das, wie bereits festgestellt, Polyacrylnitril in oxydierter Form ist. Um dies zu erreichen, wird der Mittelteil des aufgelegten Körpers, wenn er ohne Loch gemacht wurde, ausgeschnitten und das ganze über einen Dorn zwischen Halteplatten angebracht. Die Kontraktion der Spirale aus kontinuierlicher Faser während der Karbonisierung gibt eine radiale Verfestigung der Struktur, da die Stränge in Umfangsrichtung schrumpfen. Ferner wird die so eingelegte Faser wenigstens in einem gewissen Ausmaß durch die Schrumpfspannung während der Karbonisierung unter Spannung gehalten und ihre Endfestigkeit wird dadurch erhöht.

Ein weiterer, getrennter Zugang zu den Schwierigkeiten, die bei Gewebe-Verbundstoffen gefunden wurden, wird im folgenden diskutiert.

Zusätzlich zu dem Nadeln und Heften zur Verbesserung des Zusammenhalts solcher Verbundstoffe, wie bereits erwähnt, wurde in der US-PS 3 991 248 vorgeschlagen, vor Aufbau der Verbundstoffe auf Kohlenfasertuch einen Flor zu errichten oder zu rauhen.

Es wurde nun festgestellt, daß trotz teilweiser Füllung der Spalten in dem Tuchgebilde durch die Fasern des Flors die Verbundstoffe immer noch nicht zuverlässig hergestellt werden. Da in einigen Gebieten eine Bindung an das Gewebeverfahren

besteht, wurden nun Untersuchungen angestellt, um es zu verbessern; dabei wurde gefunden, daß es entscheidend ist, den Flor auf Gewebe von Vorläuferfaser und nicht Kohlefaser als solche zu errichten.

Die Erfindung betrifft dementsprechend einen Kohle-Kohle-Verbundstoff aus übereinandergeschichteten Lagen von Gewebe aus oxydiertem Polyacrylnitril oder andere Kohlefaser-Vorläufer, der zu einem zusammenhängenden Körper geformt, karbonisiert und in den anschließend Kohle eingelagert wurde, bei dem die Lagen vor dem Auflegen einen Flor auf einer oder beiden Seiten besaßen, um die Flächen zwischen den Lagen und in der Gewebestruktur zu füllen.

Das Aufrauhen des Flors auf Vorläufergewebe sichert wichtige Vorteile sowohl beim Errichten des Flors als auch bei der Bildung der verdichteten Körper aus dem Gewebe. Es ist erwünscht, Langstapelfaser in dem Gewebe, z.B. 4 cm bis 6 cm Stapel, zu verwenden und einen langen Flor von z.B. 1 bis 3 cm zu ziehen. Die Faser in karbonisiertem Gewebe ist viel zu brüchig, als daß man einen solchen Flor ziehen könnte. Wenn die Schußseite eines Vorläufergewebes mit Atlasbindung, z.B. eines achtbindigen Körpers , in eine geeignete Vorrichtung gegeben wird, wie sie auf dem Textilgebiet wohl bekannt ist, kann ein wesentlicher Anteil der Stapelfaser in dem Schußgarn aus dem Körper des Schußgarns parallel zur Kette gezogen werden. Die Fläche nimmt ein glattes filzhähnliches Aussehen an (obwohl die Fasern des Flors nicht verfilzt werden) und die Gewebestruktur des Tuches ist vollständig verhüllt. Ein solcher Flor ist unter der Bezeichnung Plüschorflor (shag nap) bekannt.

Wenn ein solches Gewebe aufgelegt wird, kann ein Preßdruck bei erhöhter Temperatur in Abständen oder beim fertigen Stapel aufgebracht werden, um die Fasern des Flors dicht in die Räume in

der Gewebestruktur des Tuches zu bringen, den Körper zu verdichten und ihm durch die Fasern, die sich darin festsetzen, Zusammenhalt zu geben und die durch die Verdichtung erzielte Form dauerhaft zu machen.

Das Auflegen kann in einer Fläche oder um eine Achse erfolgen, indem man ein Band kontinuierlich oder in getrennten Längen aufwickelt.

Der bestgeeignete Vorläufer, der für das Pressen zugänglich ist, ist Polyacrylnitril in oxydierter, aber nicht karbonisierter Form, jedoch können auch andere Stoffe, wie z.B. Rayon, verwendet werden.

Der ursprünglich errichtete Flor kann gemäß einem bevorzugten Merkmal der Erfindung "geblasen werden", d.h. auf bekannte Weise mit Dampf und Druck behandelt werden, wodurch der Flor verfestigt wird. Es ist deshalb erwünscht, daß die Stapellänge des Flors so ist, daß die Fasern, die ihn bilden, in einer Richtung ausgerichtet werden können, die durch die für den Endverbundstoff benötigten mechanischen Eigenschaften bestimmt sind, bevor das Gewebe verwendet wird. Der Flor kann durch Druckluft oder Dampfdüsen oder mechanisch, z.B. durch Bürsten errichtet werden.

Bei der Herstellung von Kohle-Kohle-Verbundstoffen wird vorzugsweise ein gewebtes Tuch verwendet, das eine relativ flache Oberfläche besitzt. Dies wird vorzugsweise durch Verwendung eines Satingewebes erreicht. Wenn auf einem Tuch mit einer solchen Bindung ein Flor errichtet wird, wird er hauptsächlich an den Kettfäden auf einer Seite und an den Schußfäden auf der anderen Seite errichtet. Wenn der Flor mittels eines kontinuierlichen Verfahrens auf einer Tuchwalze errichtet wird, ist der Flor auf der Kettfläche, auf der das Verfahren entlang der Länge des Garns wirkt, kürzer als ein Flor auf der Schußfläche, wo das Verfahren quer zum Garn wirkt. Vorzugsweise wird der Flor in

der allgemeinen Richtung der Kette ausgerichtet, um Störungen während des Aufrollens zum Lagern zu vermeiden.

Der Flor kann anschließend, wenn das Tuch zum Auflegen zu einem kompakten Körper in Stücke geschnitten wird, wieder ausgerichtet werden, gleichgültig, ob auf einer oder beiden Seiten Flor aufgerauht wurde.

Während des Auflegens bildet der Flor eine Fasermasse zwischen benachbarten Lagen, die dazu dient, die Räume auszufüllen, die sonst zwischen den getrennten Garnen von zwei benachbarten gewebten Tuchstrukturen vorliegen würden, und hilft so das Problem der Hohlräume zu lösen, die dem Endprodukt ungenügende Festigkeit und eine Ablösung der Schichten bei der Herstellung geben. Eine Untersuchung der Endzusammensetzung mit Röntgenstrahlen hat gezeigt, daß die Zwischenschicht-Abgrenzung, die bei Verbundstoffen auf Basis von gewöhnlichem Gewebe klar sichtbar ist, kaum gesehen werden kann. Dies erfolgt in einem brauchbaren Maße ohne spezielle Maßnahmen. Während des Auflegens der Lagen ist es jedoch erwünscht, daß auf den Flor an zahlreichen voneinander entfernten Stellen durch eine Vorrichtung, die aktiv sein Eindringen in die Struktur benachbarter Lagen bewirkte, eingewirkt wird, z.B. durch Nadeln, oder durch ein bevorzugtes Verfahren, bei dem feine Düsen von Druckluft auf die freie Fläche des Stapels einwirken. Das Luftstromverfahren ist besonders für ein Gewebe geeignet, das nur auf einer Seite geflochten ist, wobei das Gewebe so gelegt wird, daß die Luftstrahlen auf die ungestörte Gewebeseite auftreffen. Ein enger Kontakt der Lagen muß während des Verfahrens aufrechterhalten werden.

Vorzugsweise werden die obengenannten Verfahren auf den Stapel während seines Auflegens in kurzen Zwischenräumen oder auch Lage für Lage angewandt.

Beim Pressen entwickelt sich die Verdichtung der Fasern sowohl innerhalb des Gewebes als auch zwischen den Lagen, wobei die Fasern sich ineinander festsetzen, was ausreicht, dem Körper für die nach-

folgenden Schritte Zusammenhalt zu geben, wie bereits oben in Verbindung mit anderen Verfahren beschrieben wurde.

Das verwendete Gewebe kann von irgendeiner bekannten Art sein, hat jedoch vorzugsweise Satin gewebe und ist aus einem Stapelgarn vom Kammgarntyp hergestellt, um einen Flor zu ergeben, der leicht ohne Ablösung und Gewichtsverlust errichtet werden kann und auch leicht ausgerichtet werden kann. Ein geeignetes Garn ist eine Polyacrylnitrilfaser mit einer spezifischen Dichte im Bereich von 1,30 bis 1,40 g/cm<sup>3</sup>, Stapellänge nicht mehr als 10 % unter 3 cm und ungefähr 100 tex (englische Feinheitsnummer für Baumwolle 6, 900 den) mit 6 Drehungen/inch (236 Drehungen/m) und Z-Verdrillung.

Eine weitere Möglichkeit besteht darin, daß man den Flor als Schlüssel für andere, nicht gewebte Schichten verwendet, um besondere Eigenschaften zu erzeugen. Z.B. kann ein Garn mit kontinuierlichen Filamenten aus oxydiertem Polyacrylnitril in einer Spirale zwischen den oder einigen Lagen gelegt werden, um der aus dem Verbundstoff als Endprodukt hergestellten Scheibe verstärkte Ringfestigkeit aufgrund der Schrumpfung der Faser während der Karbonisierung in Umfangrichtung zu geben und das ganze Gebilde radial zu verdichten.

Die Stufen zwischen dem Auflegen der Lagen und ihrem Pressen einerseits und z.B. einem Nacharbeiten des Rohlings andererseits besteht in der Karbonisierung und Graphitierung der Faser mit anschließendem Einlagern der kontinuierlichen Kohlenphase mittels an sich bekannter Verfahren. Es können die Dampfablagerung von Kohle oder die Imprägnierung mit karbonisierbarem Material oder eine Kombination der beiden Verfahren verwendet werden.

Beispiel 8:

Man stellte eine ringförmige Vorform von 50,8 cm (22 inch) Außen-durchmesser und 14,2 cm (6 inch) Innendurchmesser aus einem geflochtenen Gewebe her, indem man 54

2722575

- 26 -  
- 23 -

Schichten zusammensetzte, wobei jede Schicht die Form eines Ringraums besaß und man sie fortschreitend neu ausrichtete, um ihnen gleiche Verteilung zu geben. Das Gewebe war ein achtbindiger Körper mit Flor auf beiden Seiten und einem Gewicht von  $520 \text{ g/m}^2$ . Es bestand aus oxydiertem Polyacrylnitrilgarn der oben angeführten Struktur.

Nach dem Zusammensetzen wurde die Vorform ausreichendem Druck ausgesetzt, um sie bis auf 2,3 cm (0,9 inch) Dicke zusammenzupressen und dann unterhalb der Oxydationstemperatur (200 bis  $300^\circ \text{ C}$ ) erhitzt, bis sie dimensionsstabil war. Es wurde eine Vorform erzeugt, die genügenden Zusammenhalt besaß, um leicht gehandhabt zu werden; sie wurde nach Standardverfahren, die auf oxydiertes Polyacrylnitril anwendbar sind, karbonisiert. Es folgte eine Kohleimprägnierung durch Dampfablagerung, wobei keine Zeichen von Schichtablösung während des Verfahrens auftraten; man erhielt einen ausgezeichneten Verbundstoff, bei dem die Zwischenschichtgrenzen zwischen dem Gewebe im wesentlichen undeutlich waren. Der Verbundstoff wurde nach der Bearbeitung in die benötigte Form als handelsübliche Flugzeugbremsscheibe verwendet.

Beispiel 9:

Ein Teil wurde ähnlich wie in Beispiel 8 hergestellt, wobei jedoch die Gewebeschichten beim Auflegen genadelt wurden. Es wurde wieder eine zufriedenstellende Vorform erzeugt, die wie in Beispiel 8 karbonisiert und imprägniert wurde.

709851/0741

(51)

Int. Cl.<sup>2</sup>:**C 04 B 39/00**

C 04 B 35/52

B 32 B 9/00

F 02 K 9/00

B 64 C 25/42

(19) **FEDERAL REPUBLIC OF GERMANY**

GERMAN



PATENT OFFICE

[stamp: Official Property]

(11)

**Application Laid Open 27 22 575**

(21)

File number: P 27 22 575.8

(22)

Application date: 5/18/77

(43)

Date laid open: 12/22/77

(30) Union priority:

(32) (33) (31)	5/18/76	Great Britain	20534-76
	5/18/76	Great Britain	20535-76
	6/24/76	Great Britain	26405-76
	6/24/76	Great Britain	26406-76

(54) Title: Carbon-carbon composite

(71) Applicant: Morganite Modmor Ltd., London

(74) Agent: Bardehle, H., Grad. Engin., Patent Attorney, 8000 Munich

(72) Inventors: Ludlow, Richard Marin Phillips; Lovell, Donald Robert; London; Blakelock, Harold Dennis, South Ruislip, Middlesex; Murden, Georffrey Paul, Reigate, Surrey (Great Britain)

Patent Claims

1. Carbon-carbon composite, obtainable through carbon embedding in a fiber body that is constructed through the repeated superimposition of lengths of a multifiber arrangement of carbon fibers or carbon fiber precursors with a substantially parallel orientation.
2. Composite as set forth in claim 1, characterized in that the arrangement consists of oxidized polyacrylnitrile fiber or another precursor and that the body was pressed at elevated temperature during or after placement in order to compact it and to provide it with cohesiveness by the penetrating fibers and to maintain the form produced by the compaction.
3. Composite as set forth in claim 1 or 2, characterized in that the body contains a carbonizable binding agent or additional carbon in fiber or particle form that was incorporated during the construction of the body.
4. Composite as set forth in claim 3, characterized in that the superimposition takes place in several even layers and the additional fiber is placed in interstices between the layers in the form of a continuous spiral.
5. Composite as set forth in claims 1 to 4, characterized in that the arrangement is a slubbing or roving which is continuously applied through folding.
6. Composite as set forth in one of claims 1 to 4, characterized in that the arrangement is a winding which is applied in layers, each of which has the width of the composite.

[stamp: ORIGINAL INSPECTED]

7. Composite as set forth in one of claims 1 to 3, characterized in that the body is constructed radially by arranging the lengths either individually or continuously through spiral winding around a center point.
8. Composite as set forth in one of claims 1 to 4, characterized in that the arrangement is a cable made of many filaments, with the layers being constructed of cut parallel lengths of the cable and each length in a given layer extending over the body bordering on neighboring lengths in the layer.
9. Composite as set forth in claim 8, characterized in that the body was constructed using a method in which the successive cable lengths are pulled from a dispenser over a receiving plate [and] cut off during or after placement, with the placement of the lengths of rope over the plate between one length and the next one being divided up through the width that is taken up by a single placed cable, and with the relative orientation of successive layers being determined, as needed, by the relative rotational change of the layer direction and the increasing cable body.
10. Carbon-carbon composite composed of a stack of layers of fabric made of oxidized polyacrylnitrile or another carbon fiber precursor which is shaped into a cohesive body, carbonized and subsequently infiltrated with carbon, in which the layers had a nap on one or both sides prior to placement in order to fill the spaces between the layers and in the fabric structure.
11. Composite as set forth in claim 10, manufactured through pressing of the stack after placement at elevated temperature in order to

introduce the fibers of the nap into the spaces in the woven structure of the fabric, to compact the body and to give it cohesiveness through the penetrating and adhering fibers and to maintain the form provided by the compaction.

12. Composite as set forth in claim 10 or 11, characterized in that the fabric has a satin weave.
13. Composite as set forth in one of claims 10 to 12, characterized in that the nap is oriented by means of blowing prior to placement of the fabric.
14. Composite as set forth in one of claims 10 to 13, characterized in that the fabric only has nap on one side and that a penetration of the nap through the structure of neighboring layers was achieved during placement through needling or the application of fine air jets on the napless side.
15. Composite as set forth in one of claims 10 to 14, characterized in that the body contains a carbonizable binding agent or additional carbon in fiber or particle form which was incorporated during the construction of the body.
16. Composite as set forth in claim 15, characterized in that, during placement, numerous even layers are formed and that the additional fiber is placed in interstices between the layers in the form of a continuous spiral.
17. Composite as set forth in one of claims 10 to 15, characterized in that the body is constructed radially by arranging separate fabric pieces around a center point or winding a continuous length in the form of a spiral.

[stamp:]

Heinz Bardehle, Grad. Engin.  
Patent Attorney  
8 Munich 22, Herrnstr. 15, Tel. 29 25 59  
Postal Address Munich 26, P.O. Box 4

My reference: P 2507

Applicant: Morganite Modmor Ltd.  
11 Battersea Church Road  
London SW11 3LZ  
England

Munich, [stamp:] 18 May 1977

Carbon-Carbon Composite

The invention relates to a carbon-carbon composite. It relates, in particular, to the manufacture of carbon-carbon composites for space travel or general applications, particularly where high mechanical strength and good heat conductance together with low density are required.

Examples for this are rocket propulsion jets and applications in civil and military supersonic planes.

Composites in which carbon and graphite fibers strengthen a carbon matrix are known and in use. The fibers can be statistically distributed or incorporated in an ordered manner in order to achieve the desired mechanical characteristics, namely usually high rigidity

and module [*sic*] and high strength, and the carbon matrix can be manufactured through vapor deposition, through the use of a carbonizable material with which a fiber structure is impregnated, or by combining these two methods.

A special area of application for carbon-carbon composites is the manufacture of high-performance brake discs for airplanes. It has been proposed to manufacture such discs from a stack of cut layers of woven carbon fiber cloth; however, difficulties arose due to the detachment of layers during manufacture and weak areas in the finished composite, so that the theoretically obtainable strength and shearing values are not achieved. Furthermore, both the assimilation of the fibers into the fabric as well as the cutting of the discs from the fabric is associated with large quantities of material waste, with losses of 50% or more.

Problems of insufficient strength, which become apparent only after the completion of the process for the manufacture of the carbon matrix, which can take several hundreds of hours, have even been discovered when steps had been taken to bind or attach the stack of layers by using, for example, pre-oxidized but not carbonized polyacrylnitrile or another precursor and pressing the stack at elevated temperature prior to or during carbonization.

It is assumed that small deformations of the cloth or the fabric structure can cause hollow spaces in the finished composite with corresponding losses in strength. Without wanting to limit the invention to theory, the possible occurrence of these hollow spaces is to be reduced in the context of the invention by improving the coherence and uniformity of the pore structure in the material and reducing the size of the gaps which have to

be filled during the formation of the continuous carbon fiber.

During the manufacture of composites, the main task of the fiber is to act as a foundation on which the carbon deposited by vapor-quenching can grow, with the desired mechanical characteristics being theoretically obtainable through the deposited carbon itself. The main problem, therefore, lies in presenting the fiber in such a manner that gaps and hollow spaces are prevented which are too large to be easily bridged by the deposited carbon. For example, during vapor deposition in fabric, carbon easily forms within a multifiber thread; however, the gaps between the threads sometimes appear too wide for the carbon to easily bridge them over in order to produce a completely cohesive structure.

To overcome these difficulties, it has been proposed to give the structure a greater cohesiveness through needling, sewing, or stitching, but the difficulty of the process is increased by these auxiliary measures. It is therefore the view of the applicant that an improved fundamental access is necessary in order to prevent the presence of gaps from the outset and, furthermore, in order to also avoid the sensitive material losses that occur when using fabric.

For this reason, according to the invention, a body of carbon fibers is used during the manufacture of a carbon-carbon composite which is constructed through repeated superimposition of lengths of a multifiber arrangement of carbon fibers or a precursor with a substantially parallel orientation, with the invention extending to the method, the superimposed bodies and the finished composites.

The object of the invention is therefore a carbon-carbon composite

which is characterized by the penetration or drawing of carbon into a fiber body which is constructed through repeated superimposition of lengths of a multifiber arrangement of carbon fibers or carbon fiber precursors with a substantially parallel orientation.

According to one embodiment of the invention, the carbon fiber or its precursor is present in the form of cohesive arrangements of stacked fibers; examples of such manifestations of the fibers are worsted yarn / (top) roving or slubbing and winding (batt[ing]). As is described further below, these are easy to place and produce final products, for example brake discs, having outstanding characteristics. The placement can take place in a surface or, if necessary, around a center point.

However, the applicant also discovered that, while this different stacked fiber material yields outstanding results, it continues to be associated with unnecessary difficulties, namely the breaking of the continuous filament for the formation of stacked bands (slivers) and their conversion into windings or slubbing and then into roving. It was discovered that, despite the difficulties that occur during the placement of short lengths of this material, a cable with parallel filaments can be used and is in fact used advantageously. According to a preferred embodiment of the invention, a fiber body is hence used which is constructed of layers of cut, parallel lengths of cable, with each length extending in a given layer over the body and bordering on neighboring lengths in the layer. Such layers lie one on top of the other, with the relative orientation being determined by the mechanical characteristics required in the finished body or composite; in a brake disc, for example, these consist in providing

uniform strength in all radial directions.

A body of this type can be put in place according to a method in which successive lengths of cable are pulled from a dispenser over an accepting platen or plate and cut off after or while they are being put in place; the placement of the lengths of cable over the plate or board between one length and the next is divided by the width that is taken up by a single placed cable, and the relative orientation of successive layers is determined, as needed, by the relative rotational division of the layer direction and the growing cable body.

A machine that is particularly suitable for this purpose is described in the British patent application which is being submitted with a provisional specification on May 18, 1977 by Morganite Modmor Ltd., wherein Richard Martin Phillips Ludlow, Donald Robert Lovell, James Stephen Bailey and Sidney Parnell Morris are named as inventors.

In the proposed method, a sufficient mixing of the fibers for obtaining a uniform strength without levels of lesser strength is easily achieved independently of the form of presentation of the fiber. This can be supported, for example, by pressing the body during its construction. One obtains a desired increase of the quantity of fiber per unit of volume without giving up the advantages of a systematic, predetermined arrangement of the fibers in the composite. In this manner, composites with outstanding mechanical characteristics can be obtained.

The most suitable carbon fiber precursor is polyacrylnitrile, but others such as rayon, for example, can be used. Polyacryl is first oxidized using methods that are known in and of themselves, for example for 0.5 to 5 hours at 200 to 300 °C (i.e. they are subjected to the action of molecular oxygen) and this produces a material that can be used as such or,

as an alternative, is first carbonized or graphitized. Such an oxidized material, which advantageously has a tensile strength of 1.5, for example, and a specific density of 1.30 to 1.40 g/cm<sup>3</sup>, can be applied to form a fiber body, optionally pressed into a cohesive form under elevated temperature, subsequently carbonized and, if necessary, graphitized before the cohesive carbon fiber is prepared by drawing.

Through the pressing, which utilizes the residual plasticity of the oxidized fiber, the fibers settle firmly against each other, which is sufficient to maintain the body in cohesive form for the subsequent steps. The compaction arises from the residual thermoplasticity of the oxidized polymerisate, which enables the fibers to settle firmly against each other and retain the shape imposed by the compaction; it takes place at a temperature high enough to make use of this thermoplasticity. Suitable temperatures that lie below those in which volatile components are emitted can easily be determined experimentally.

However, as was already determined, the fiber can already be put into place in carbonized or, if desired, graphitized form. In the following, the manufacture and use of the various forms of stacked fibers is discussed. The manufacture of the stacked fibers themselves from a continuous filament made of polyacrylnitrile or another precursor such as rayon, for example, is well known. Particularly suitable stacked fiber is manufactured according to the method of the applicant which is described in GB Patent Application 35903/75 (corresponding to DT Application Laid Open 26 39 409). The content of these aforementioned patent applications is hereby made an object of the present specification.

Accordingly, an upper thread (top) can be manufactured by taking a cable made of precursor material, for example polyacrylnitrile fiber, oxidizing it, crimping it, pulling it until the fibers break and then combing and drawing the

stacked fibers over a system of rollers and other processing devices such as are common in textile machines in order to obtain a top thread of substantially aligned fiber. In the method, pulling and releasing is performed repeatedly until a body is obtained which has substantially aligned fiber of uniform thickness. A uniform body of fibers that are discontinuously loosely arranged but are for the most part parallel can be thus obtained whose width and thickness depend on the exact method conditions. Accordingly, a top thread (top) can then be transformed into a roving, if necessary. Rovings are particularly suited to the intended purpose of the invention, since they are ready-made for twisting into yarn, have a highly aligned structure and have a substantially uniform weight per unit of length and are free of lint and other impurities. Their structure easily permits placement by folding and with the finished body, especially if it is pressed, the stacked fiber yields a good mixing of the fibers.

The type of placement of the top thread or roving for the formation of a fiber body depends on the orientation of the fibers which is needed in the respective component that the composite is intended to form. One suitable method is the use of a feed head from which the top thread is laid down, and a table on which the top thread body is constructed, with relative back-and-forth movements taking place between the table and the head, so that the top thread is constantly laid transversely across and is gradually built up to the required thickness. If the composite obtained as a product must be uniformly radial, such as in a brake disc, for example, the table and the head can be relatively rotated in intervals such that the direction of the fiber layers is statistically distributed.

Usually, the head goes back and forth and the table is rotated as necessary, and suitable folding machines that can be adapted to the purposes

of the invention are known as such. They place material vertically through a device which moves back and forth in a suitable manner and distributes the body of top thread uniformly in ascending layers, with the length of the back-and-forth movements being set such that it is adapted to the measurements of the body to be manufactured.

After the placement of each individual or a certain number of layers onto the table, it is favorable, particularly with oxidized polyacrylnitrile, that pressing be performed at a temperature that is elevated by means of a plate or a roller that is heated to a suitable temperature and is applied to the surface of the body, as mentioned above, so that the fibers settle firmly into each other and form an increasingly compact body. If necessary, a heating medium such as superheated vapor can be fed through.

If the relative positions of the folding device and the head and the table need to be changed, the top thread is temporarily stopped in order to prevent disarray of the already-manufactured body, and the table is advanced to a suitable angle; the angle for the advancement and the number of the layers applied in any given direction is set such that the finished final product possesses the desired radial characteristics. In a brake disc, for example, a suitable number of layers is 70 to 80, but there are no limitations on this number.

Example 1:

In a special example, lengths of top thread (top) with a weight of 23.5 g/m made of a multifilament cable of oxidized polyacrylnitrile of 1.5 dens were spread out and laid side-by-side over a quadratic plate having a side length of 12.7 cm by allowing them to run over a support bar which crossed over the plate. The layer of top thread

was fastened to the end of each crossing by pressing a plate onto it, and then the plate was rotated with the press plate 15° in the clockwise direction.

It was in this manner that a body having 24 layers, each of which was shifted by 15° with respect to the neighboring layer, was built up. During finishing, the body was pressed at 180 °C under 5.6 kg/cm<sup>2</sup> (80 psi) of pressure and yielded a cohesive, easily manageable body having a thickness of 2.54 cm, a 0.36 volume fraction of carbon fibers, and weight of 144 g.

This body was carbonized and vapor-deposited carbon was embedded therein in a known manner; it had outstanding characteristics. The following example is an alternative method for placement in which the laying of the fibers takes place through guidance around an arrangement of pins instead of using a folding head, which is particularly suited to top thread.

Example 2:

In one example, a length of roving having a weight of 1.69 g/m, manufactured of multithread cables of oxidized polyacrylnitrile with 1.5 dens per filament by means of successive crimping, breaking and other already-described steps, is laid down next to each other onto a square board having a 12.7 cm edge length, which it repeatedly stretches over in various directions with the aid of guide pins placed around the edge of the board. Successive layers were put in place as follows:

- a) a layer of parallel strands,
- b) a layer shifted by 60° with respect to layer a),
- c) a layer shifted by 60° with respect to layer a) but in the opposite direction from layer b),
- d) a further layer like b),
- e) a further layer like c),
- f) a further layer like a).

The 6 layers were then pressed at 180 °C under about 5.6 kg/cm<sup>2</sup> (80 psi) for 20 minutes and produced a cohesive,

compact body having a thickness of 0.51 cm and a fiber volume of 38%. The compact body was stiff and easy to handle and very well-suited for the ensuing steps during the manufacture of a carbon-carbon composite as a final product.

Instead of top thread or roving, lengths that have been manufactured from a winding of stacked fibers can be used. Preferably, the winding has the same width as the finished composite, hence ruling out possible weak places where the lengths adjoin each other. Even though the winding comes in certain lengths and waste is consequently produced as with fabrics, the structure of the winding is very open and loose and such waste can easily be fed back without fiber loss.

The manufacture of windings is known in and of itself in textile technology, e.g. in the production of felt, where windings are manufactured in a width of 1.83 m.

A winding that is suitable for the purposes of the invention can be manufactured, for example, by taking a cable of polyacrylnitrile precursor, oxidizing and crimping it, and stretching it until the fibers break, hence producing stacked fibers, and then placing the stacked fibers next to each other onto a cramping bench and roughening them until they are uniform. A winding of a body of discontinuous, loosely arranged but substantially parallel fibers can be obtained in this manner. Its width and thickness depend on the processing conditions and it is essentially uniform when viewed on a display screen. The type of placement of the winding lengths for the formation of a fiber body depends on which fiber orientation is required in the special component that the composite it intended to form. A table can be used beforehand on which a winding body can be comfortably built up and pressed, if necessary. The pressing can occur, for example, with a plate or a roller which is heated to a suitable temperature and applied to the surface of the body in order to allow the fibers

to settle into each other and progressively form a compact body. If necessary, a heating medium, e.g. superheated vapor, can be fed through.

The pressing of the positioned layers, in combination with the mixing of the fibers when the winding is laid down, produces a structure which can easily be handled without separation of the layers in subsequent processing steps.

In the foregoing, the placement of top thread, roving or winding in planar arrangements was described. However, the repeated superimposition which is mentioned in the broad sense according to the invention can also take place through laying or winding around a center point, so that the fiber body is constructed radially. Top thread and roving can be used in this manner, and even winding if an especially wide final body is required. Moreover, continuous filament cable of any desired filament number such as 10,000 or 20,000, for example, can be used. The winding-on can take place through the laying-down of concentric rings or through continuous winding, if the superimposed lengths are successive components of a continuous length of the special fiber phase.

In the winding method with stacked fibers, preferably rovings, in particular, for the reasons named in the foregoing, and during the winding of cable, the dimension, particularly the width of the strand of top yarn, roving or cable can correspond directly to the thickness of the desired body, or two or more strands can be put in place laterally next to each other, if desired.

In the method, a sufficient mixing of the fibers is easily achieved in order to achieve uniform strength without lower-strength regions in the final product; however, at the beginning, a disc or another body made of roving or top thread between neighboring strands has less cohesiveness than within

the strands and can therefore be referred to as a first-stage compact body. For reasons of convenience, a body made of wound cable is also referred to in the same manner, although it still has low cohesiveness.

To obtain an object with complete cohesiveness, i.e. a second-stage compact body, which is suited for handling over the course of manufacture and particularly for the formation of the carbon matrix, further steps are desirable if the first-stage compact body is not to be held in a clamping device.

Accordingly, the first-stage compact body, if it is composed of polyacrylnitrile, can be pressed, for example, as has already been discussed. If, for example, a disc is produced on a reel with a pulled-over edge, the edges can be pressed together, with the heat being fed through conductivity or by the passing-through of superheated vapor.

On the other hand, the object can be manufactured with cohesiveness and the strength in the radial direction can be improved by guiding carbon fibers or oxidized precursor fibers between neighboring strands, preferably with prior compaction of the body. Accordingly, in a disc with a middle hole, for example, the fiber can be fed from the outer periphery or the inner periphery or both in order to produce a radial fiber structure parallel to the flat surfaces of the disc, with the entire object being achieved with ease and precision by means of appropriate actuating devices.

The fiber can be used positively through stitching with continuous fiber or stacked fibers or, as an alternative to this, the object can also be needled without the introduction of fibers, with the fibers of neighboring strands being pulled in the needling method through subsequent strands and left in this position.

In a body of wound top thread or roving, the additional fiber may either be a continuous or intermittent winding of cable of continuous filaments.

When the carbonizing follows the placement of a wound object, particularly if fibers of continuous filaments are present, the contraction of the fibers causes a solidification of the structure additional to the solidification achieved through the prior pressing. For example, if a brake disc is manufactured on a center mandrel, the contraction of the fibers achieves a radial solidification of the object if the fibers shrink toward the periphery. Moreover, the fibers are held under tension up to a certain degree during the carbonizing, hence improving their final strength.

Example 3:

One example of a part which is manufactured by applying the present aspect of the invention is a brake disc having an outer diameter of 50.8 cm (22 inches), an inner diameter of 14.2 cm (6 inches) and a thickness of 2.3 cm (0.9 inches). It is manufactured from several rovings which are wound into a blank of such a size that the necessary skimming-off between the infiltration or permeation steps and post-processing to the final size are possible. The fiber from which the roving originates is manufactured from stacked fiber which has no more than 10% of the fibers under 3 cm in length and the majority about 10 cm in length and, in turn, is manufactured from an oxidized polyacrylnitrile fiber of 1.5 dens and a specific density of 1.30 to 1.40 g/cm<sup>3</sup>.

In the following, a description of the use of cut cable lengths is given in order to provide details of this particularly advantageous aspect of the invention.

Preferably, before it is laid on, the cable is moistened with sufficient water or other liquid in order to hold together the fibers

of the cable. It is favorable if the liquid is measured out to the cable in a predetermined quantity per unit of length while it is being pulled from the dispenser and can then penetrate into the cable. Furthermore, the moistened cable is preferably shaped such that it has a cross-section that enables successive lengths to lie tightly against each other during placement and hence reduces the possibility of gaps between the cables in the finished body. There are various suitable shapes. The applicant has worked with lens-shaped cross-sections, for example, that were partially superimposed during placement. Trapezoid-shaped cross-sections are preferred, since they can lie on top of one another without gaps and enable a mixing of the fibers during pressing. Advantageously, the trapezoids "lean" in opposing directions in alternating layers, so that no resulting movement occurs toward one side or the other when the body is pressed.

The liquid is advantageously water, but a more volatile liquid can be used if desired or, alternatively to this, a solution of an adhesive that is able to hold the body of cables together for the subsequent processing steps and, optionally, contribute to the final carbon bonding of the composite. Examples of such adhesives are starch, polyvinyl alcohol, phenol, furan or other carbonizable resins or various types of pitch. The use of resin can occur, for example, in a 3 to 10% dose with respect to the fiber weight; other adhesives can be used which evaporate when the carbon formation begins.

Examples of such methods follow, with the first example containing general specifications which also apply to the other examples.

Example 4:

An endless filament cable of oxidized polyacrylnitrile was used which was moistened slightly by spraying with water.

The quantity of the water applied can be set in accordance with the quality of the dry cable: If the dry cable already possesses a certain degree of bonding between the filaments, for example due to a suitable dimension which keeps it from coming apart, the required quantity of added water is as small as possible and can be zero. In a cable which easily flocculates, sufficient water must be added in order to hold the filaments together.

The wetted fiber, which was held under slight tension and whose entire used length was measured, was then drawn repeatedly over an accommodating plate, with successive lengths being cut off after drawing-out and the regular placement of the lengths over the plate being set such that successive lengths lay against one another. It can be achieved that successive cable is arranged side-by-side without a gap larger than several diameters of filament but without overlapping. As an alternative to this, a careful overlapping can be produced by means of a selected quantity. In the present case, the cables were applied with slight overlapping, so that the lens-shaped contours fit into each other and formed a layer whose thickness was as uniform as possible.

When a complete layer of cables had been laid down, the plate was rotated by a predetermined angle. The placement was then begun again, with the lateral displacement occurring in the opposite direction.

A circular body having an outer diameter of about 22.2 cm (8  $\frac{3}{4}$ ") was produced in which successive layers were oriented at  $90^\circ$ ,  $35^\circ$  and  $0^\circ$  relative to the first layer that was deposited.

Example 5:

A second body was produced by additionally forming a rectangular hole of about  $6.54 \text{ cm}^2$  in the center point

of the disc. The ability to produce such holes and contours of very different shapes without considerable fiber waste during placement and during final processing is an essential characteristic of this aspect of the invention.

In Examples 4 and 5, the fiber was present in a 1.5 den fiber cable of 20,000 filaments with a fiber density of  $1.35 \text{ g/cm}^3$  and a cable weight of  $3.49 \text{ g/m}$  (den is the weight of 9,000 m of a single filament in grams). In Example 4, 20 layers were laid down with 7.3 m of cable per layer and 35 lengths in each layer, with the final weight of the body being about 500 g. The final thickness after compaction of the laid-down body by 20% was 2.54 cm and the fiber volume fraction was 0.37. The body of Example 3 was very similar, but the quantity of cable used was somewhat higher due to the lack of the hole.

Example 6:

A body was built up as described in Example 5, but with 13 layers, each of which contained 6.55 m of cable. The weight was 285.8 g and the fiber volume fraction was 0.217 with a thickness of 2.54 cm without pressing after laying.

Example 7:

A body was built up as described in Example 5, but with 18 layers, each of which contained 6.63 m of cable. The directions between the layers were  $30^\circ$ ,  $60^\circ$ ,  $90^\circ$ ,  $120^\circ$  etc. The final weight of the body was 421 g; it was pressed together and produced a fiber volume fraction of 0.31 with a thickness of 2.54 cm.

All of the abovementioned bodies were very suitable for the carbonization of the fibers and subsequent carbon penetration using known methods for the manufacture of blanks for airplane brake discs.

In all bodies which, as described above, had been built up from stacked fibers or cable, the steps between the laying of the body and, optionally, pressing on the one hand and the final processing of the finished, carbon-permeated blank on

the other hand in the carbonization and, optionally, graphitization of the fiber and subsequent permeation of the continuous carbon phase were carried out according to methods which are known. The carbonization can take place, for example, at 1,000 to 1,600 °C and the graphitization at 2,000 to 3,000 °C. The vapor-application of carbon or the impregnation with carbonizable material or a combination of these two methods can be used.

When the laid-down fiber was pressed, this produced – together with the mixing of the fibers during placement – a structure which leads neither to a separation during handling in the subsequent process steps nor to failure during operation. However, if necessary, the laid-down fiber can be supplemented with particle-shaped carbons or parallel or statistically distributed manifestations of fibers, including hacked fibers, which are incorporated into the body during progressive laying. Moreover, by increasing the number of bridge points between the fibers, its presence reduces the possibility of hollow spaces that remain behind after carbon impregnation. The structural advantages which are gained from the systematic orientation of the fibers in the body are retained, nevertheless.

Furthermore, it is possible that the laid-down body can be modified if necessary for special purposes by either positively inserting continuous fiber or stacked thread through stitching in order to ensure that neighboring layers are joined together more firmly, or by needling the compacted structure without any introduced fibers, in which case the fibers of neighboring layers are pulled or pressed into each other. Such methods were already described in connection with wound bodies in which the stitching or needling advantageously occurs radially, but the principle is the same.

Moreover, it is possible to add a carbonizable resin binding agent

or another adhesive during the deposition of the body, with the results described particularly in connection with bodies made of laid-down lengths of rope.

If desired, continuous lengths of fiber or stacked thread can be laid down into a body that is built up on a plane. For instance, a brake disc can contain spirals made of continuous fiber which are laid down into the body in intervals in order to give the disc as a whole the fortification of annular strength after manufacture and also to support the compaction of the object during carbonization of the preferred starting material which, as already pointed out, is polyacrylnitrile in oxidized form. To achieve this, the middle part of the deposited body, if it was made without a hole, is cut out and the whole thing is placed over a mandrel between retaining plates. The contraction of the spiral of continuous fiber during carbonization gives the structure a radial strength, since the strands in the peripheral direction shrink. Moreover, the thus-inserted fiber is held under tension at least to a certain extent by the shrinkage tension during carbonization, and its final strength is increased as a result.

A further, separate approach to the difficulties which have been found in fabric composites is discussed in the following.

In addition to needling and stitching to improve the cohesiveness of such composites, as already mentioned, it was proposed in US Patent 3 991 248 to build up a nap or to perform roughening prior to the building-up of the composites on carbon fiber cloth.

It was discovered that, despite partial filling of the gaps in the cloth structure by the fibers of the nap, the composites were still not manufactured reliably. Since there is an attachment to the fabric method

in several fields, studies were set up in order to improve upon it; in so doing, it was found that it is crucial to create nap on fabric made of precursor fiber rather than creating carbon fibers as such.

Accordingly, the invention relates to a carbon-carbon composite made of superimposed layers of fabric of oxidized polyacrylnitrile or another carbon fiber precursor which was formed into a cohesive body, carbonized, and into which carbon was subsequently embedded, in which the layers possessed a nap on one or both sides prior to placement in order to fill out the surfaces between the layers and in the fabric structure.

The roughening-up of the nap on precursor fabric ensures important advantages both during the creation of the nap and during the formation of the compacted body from the fabric. It is desirable to use long stacked fiber in the fabric, e.g. a 4 cm to 6 cm stack, and to draw a long nap of, for example, 1 to 3 cm. The fiber in carbonized fabric is much too brittle to draw out such a nap. If the weft side of a precursor fabric with an atlas (satin) weave, for example an eight-harness body, is placed in an appropriate device such as those that are well known in the textile industry, a substantial portion of the stacked fiber in the weft yarn can be drawn out of the body of the weft yarn parallel to the warp. The surface takes on a smooth, felt-like appearance (although the fibers of the nap are not felted) and the fabric structure of the cloth is completely covered. Such a nap is known by the name shag nap.

When such a fabric is put in place, a pressing force can be applied at elevated temperature in intervals or on the finished stack in order to force the fibers of the nap tightly into the spaces in

the fabric structure of the cloth, to compact the body and to give it cohesiveness through the fibers that settle therein, and to make the shape achieved through compaction durable.

The placement can occur in a surface or about an axis by winding on a band continuously or in separated lengths.

The best-suited precursor that is receptive to the pressing is polyacrylnitrile in oxidized but not carbonized form, but other substances such as rayon, for example, can also be used.

The originally built-up nap can be "blown" according to a preferred feature of the invention, i.e. it can be treated in a known manner with vapor and pressure, hence solidifying the nap. It is therefore desirable that the stack length of the nap be such that the fibers that form it can be oriented in a direction which is determined by the mechanical characteristics required for the final composite before the fabric is used. The nap can be created by means of pressurized air or vapor jets or mechanically, e.g. through brushing.

During the manufacture of carbon-carbon composites, a woven cloth is preferably used which possesses a relatively flat surface. This is preferably achieved through the use of a satin fabric. If a nap is built up on a cloth with such a weave, it is built up primarily at the weft threads on the other side. If the nap is built up by means of a continuous method on a cloth roller, the nap is shorter on the warp surface, on which the method acts along the length of the yarn, than a nap on the warp surface, where the method acts transversely to the yarn. Preferably, the nap is

oriented in the general direction of the warp in order to prevent problems when rolling up for storage.

If the cloth is cut into pieces for arrangement into a compact body, the nap can be subsequently oriented again, regardless of whether nap was roughened up on one or on both sides.

During placement, the nap forms a fiber mass between neighboring layers which serves to fill out the spaces which would otherwise be present between the separated threads of two neighboring woven cloth structures, and therefore helps solve the problem of the hollow spaces which give the final product insufficient strength and a separation of the layers during manufacture. A study of the final composition using X-ray radiation has shown that the intermediate layer delineation which is clearly visible in composites based on usual fabric can hardly be seen. This is achieved to a usable extent without special measures. However, it is desirable during the placement of the layers that the nap is acted upon at numerous mutually separated locations by a device which actively brought about the penetration of the nap into the structure of neighboring layers, for example through needling, or by means of a preferred method in which fine jets of pressurized air act on the free surface of the stack. The air jet method is particularly suited to a fabric which has nap only on one side, with the fabric being placed in such a manner that the air jets strike the undisturbed side of the fabric. A close contact of the layers must be maintained during the procedure.

Preferably, the abovementioned methods are applied to the stack during its placement in short intervals or even on a layer-by-layer basis.

During pressing, the compaction of the fibers develops both within the fabric and between the layers, with the fibers settling into each other, which is sufficient to give the body cohesiveness for

the subsequent steps, as was already described in the foregoing in connection with other methods.

The fabric used can be of any known type, but preferably has a satin weave and is manufactured from a stacked thread of the worsted thread type in order to produce a nap which can easily be built up without separation and weight loss and can also be oriented easily. One suitable thread is a polyacrylnitrile fiber with a specific density in the range of 1.30 to 1.40 g/cm<sup>3</sup>, stack lengths of no more than 10% under 3 cm and approximately 100 tex (English fineness number for cotton 6, 900 dens) with 6 twists/inch (236 twists/m) and z-twisting.

Another possibility consists in the nap being used as a key for other, non-woven layers in order to produce special characteristics. For example, a thread with continuous filaments of oxidized polyacrylnitrile can be laid down in a spiral between the or several layers in order to give the disc manufactured as a final product from the composite increased annular strength due to the shrinking of the fibers during carbonization in the peripheral direction and to compact the entire object radially.

The steps between the laying-down of the layers and their pressing on the one hand and, for example, a reworking of the blank on the other hand consists in the carbonization and graphitization of the fiber with subsequent embedding of the continuous carbon phase using known methods. The vapor deposition of carbon or impregnation with carbonizable material or a combination of the two methods can be used.

Example 8:

A ring-shaped blank having an outer diameter of 50.8 cm (22 inches) and an inner diameter of 14.2 cm (6 inches) was manufactured from a napped fabric by assembling 54

layers, with each layer having the shape of an annular space, and they were constantly newly oriented in order to give them equal distribution. The fabric was an eight-harness body with nap on both sides and a weight of 520 g/m<sup>2</sup>. It consisted of oxidized polyacrylnitrile yarn having the aforementioned structure.

After assembly, the blank was subjected to sufficient pressure to compress it down to a thickness of 2.3 cm (0.9 inches) and then heated below the oxidation temperature (200 to 300 °C) until it was dimensionally stable. A blank was produced which possessed sufficient cohesiveness to be easily handled; it was carbonized using standard methods which can be applied to oxidized polyacrylnitrile. This was followed by an impregnation of carbon by means of vapor deposition, during which no indications of layer separation occurred during the method; an outstanding composite was obtained in which the intermediate layer boundaries between the fabric were essentially unclear. After processing into the required shape, the composite was used as a standard airplane brake disc.

Example 9:

A part was manufactured in a similar fashion as in Example 8, but with the fabric layers being needled during placement. A satisfactory blank was again produced which was carbonized and impregnated as in Example 8.

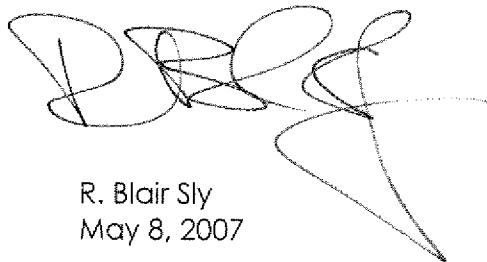


## CERTIFICATION

The following document was translated by ION Translations from German into English:

DE0272257A1

This represents an accurate and complete English translation of the original German-language document to the best of our knowledge and ability.



A handwritten signature in black ink, appearing to read "R. Blair Sly". Below the signature, the date "May 8, 2007" is written in a smaller, regular font.

ION Translations Ref. 1869

